



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C07D 233/54, A61K 7/13		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/48874 (43) Date de publication internationale: 30 septembre 1999 (30.09.99)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/00575</p> <p>(22) Date de dépôt international: 15 mars 1999 (15.03.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 98/03456 20 mars 1998 (20.03.98) FR</p> <p>(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): GENET, Alain [FR/FR]; 9, rue des Coquelicots, F-93600 Aulnay-sous-Bois (FR). LAGRANGE, Alain [FR/FR]; 5, rue de Montry, F-77770 Coupvray (FR).</p> <p>(74) Mandataire: GOULARD, Sophie; L'Oréal – DPI, 6, rue Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>	
<p>(54) Title: NOVEL CATIONIC COUPLING AGENTS, THEIR USE FOR OXIDATION DYEING OF KERATINOUS FIBRES, DYEING COMPOSITIONS AND DYEING METHODS</p> <p>(54) Titre: NOUVEAUX COUPLEURS CATIONIQUES, LEUR UTILISATION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KÉRATINIQUES, COMPOSITIONS TINCTORIALES ET PROCÉDÉS DE TEINTURE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns novel monobenzene coupling agents comprising at least a cationic group Z, Z being selected among the aliphatic chains containing at least a quaternized unsaturated cycle, their use for oxidation dyeing of keratinous fibres dyeing compositions containing them and dyeing methods using same.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention a pour objet de nouveaux coupleurs monobénzéniques comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, leur utilisation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, les compositions tinctoriales les contenant, ainsi que les procédés de teinture d'oxydation les mettant en oeuvre.</p>			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**NOUVEAUX COUPLEURS CATIONIQUES, LEUR UTILISATION POUR LA
TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES, COMPOSITIONS
TINCTORIALES ET PROCEDES DE TEINTURE**

5 L'invention a pour objet de nouveaux coupleurs monobenzéniques comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, leur utilisation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, les compositions tinctoriales les contenant, ainsi que les procédés de teinture d'oxydation les mettant en
10 œuvre.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylenediamines, des
15 ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des
20 composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés
25 hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvenient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

Il a déjà été proposé, notamment dans la demande de brevet FR-A-2 520 358, d'utiliser certains dérivés cationiques de méta-phénylènediamines, à savoir plus précisément certaines méta-phénylènediamines monosubstituées par une chaîne aliphatique quaternisée, pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques dans des nuances intenses. Toutefois, l'utilisation des méta-phénylènediamines décrites dans cette demande de brevet antérieur ne permet pas d'obtenir une riche palette de couleurs et, de plus, les colorations obtenues ne donnent pas toujours entière satisfaction du point de vue de leur résistance vis à vis des diverses agressions que peuvent subir les cheveux (action de la lumière, de la transpiration, des shampooings, etc...).

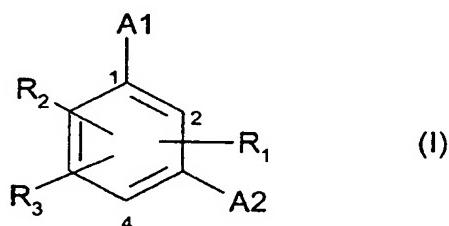
Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon totalement inattendue et surprenante, que certains nouveaux composés monobenzéniques de formule (I) ci-après définie, comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, non seulement conviennent pour une utilisation comme coupleurs pour la coloration d'oxydation, mais en outre qu'ils permettent d'obtenir des compositions tinctoriales conduisant à des colorations puissantes,

dans une très large palette de nuances et présentant d'excellentes propriétés de résistance aux différents traitements que peuvent subir les fibres kératiniques. Enfin, ces composés s'avèrent être aisément synthétisables.

5 Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet de nouveaux composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

10



dans laquelle :

- R₁, R₂, R₃, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un groupement Z ; un groupe -CO-Z ; un groupe -CO-OZ ; un radical alkyl(C₁-C₆) carbonyle ; un radical aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N-Z-aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N,Z-dialkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-Z-aminoalkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical carboxy ; un radical alkyl(C₁-C₆) carboxy ; un radical alkyl(C₁-C₆) sulfonyle ; un radical aminosulfonyle ; un radical N-Z-aminosulfonyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle ; un radical aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical

N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical carbamyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un radical carbamylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle(C₁-C₆) ; un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical cyano ; un groupement OR₆ ou SR₆ ; ou un groupe amino protégé par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)carboxy, trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, N-Z-aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, N-alkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆) carboxy, carbamyle, N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyle, aminosulfonyle, N-Z-aminosulfonyle, N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle, thiocarbamyle, formyle, un groupe -CO-Z ou par 15 un groupe -CO-OZ ;

- R₆ désigne un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un groupement Z ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ un 20 radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfinylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en (C₁-C₆) ; un radical aminoalkyle en (C₁-C₆) dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux 25 identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle(C₁-C₆), monohydroxyalkyle(C₁-C₆), polyhydroxyalkyle(C₂-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, 30

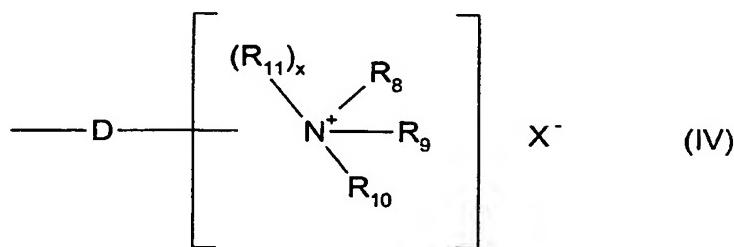
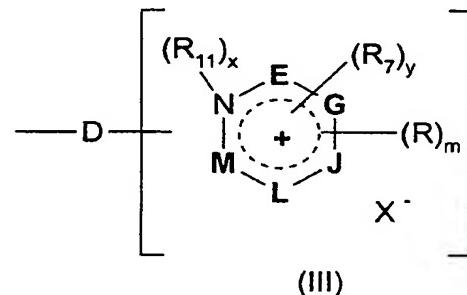
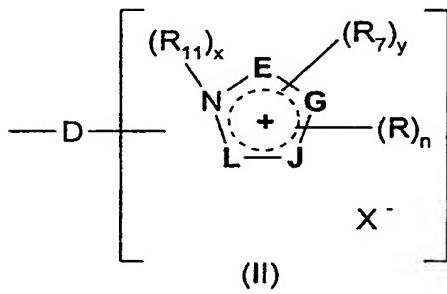
formyle, trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)carboxy, carbamyle, N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle, thiocarbamyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyle, et parmi les groupes Z, -CO-Z, ou -CO-OZ ;

- 5 • A1 représente un groupement -NR₄R₅ ou un radical hydroxyle ;
- A2 représente un groupement -NR'₄R'₅ ou un radical hydroxyle ;
- 10 • R₄, R'₄, R₅ et R'₅, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un groupement Z ; un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical thiocarbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical sulfoalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfinylalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle, monohydroxyalkyle en C₁-C₆, polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle, N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle ou N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyle, formyle, trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)carboxy, thiocarbamyle, ou par un groupe Z, -CO-Z, ou -CO-OZ ;

30 un et un seul des radicaux R₄, R'₄, R₅ et R'₅ peut également représenter un radical alkyl(C₁-C₆)carboxy ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical formyle ; un radical trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical aminoalkyl(C₁-

C_6)carbonyle ; un radical N-Z-aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonyle ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonyle ; un radical N,N-dialkyl(C_1 - C_6)aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonyle ; un radical carbamyle ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C_1 - C_6)carbamyle ; un radical thiocarbamyle ; un radical aminosulfone ; un radical N-Z-aminosulfone ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)aminosulfone ; un radical N,N-dialkyl(C_1 - C_6)aminosulfone ; un radical alkyl(C_1 - C_6)sulfone ; un groupe -CO-Z ou un groupe -CO-OZ ;

- 10 • Z est choisi parmi les groupements cationiques insaturés de formules (II) et (III) suivantes, et les groupements cationiques saturés de formule (IV) suivante :



dans lesquelles :

- 20 • D est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes

d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C₁-C₆ ;

- les sommets E, G, J, L et M, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote ;

5

- n est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement ;

- m est un nombre entier compris entre 0 et 5 inclusivement ;

- les radicaux R, identiques ou différents, représentent un groupement Z, un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C₁-C₆, un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en C₁-C₆, un radical thio, un radical thioalkyle en C₁-C₆, un radical alkyl(C₁-C₆)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un

10

- radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un groupement NHR" ou NR"R"" dans lesquels R" et R"", identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ou un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ;

15

lorsque n est supérieur ou égal à 2, deux des radicaux R adjacents peuvent également former ensemble un cycle insaturé à 5 ou 6 chaînons, carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes ;

20

- R₇ représente un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical cyanoalkyle en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆, un radical carbamylalkyle C₁-C₆, un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆, un radical benzyle, un groupement Z de formule (II), (III) ou (IV) telles que définies ci-dessus ;

25

30

- R₈, R₉ et R₁₀, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆, un radical cyanoalkyle en C₁-C₆, un radical aryle, un radical benzyle, un radical amidoalkyle en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ou un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle, ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; deux des radicaux R₇, R₈ et R₉ peuvent également former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes tel que par exemple un cycle pyrrolidine, un cycle pipéridine, un cycle pipérazine ou un cycle morpholine, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C₁-C₆, un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical amido, un radical aldéhyde, un radical carboxyle, un radical cétoalkyle en C₁-C₆, un radical thio, un radical thioalkyle en C₁-C₆, un radical alkyl(C₁-C₆)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ;

l'un des radicaux R₈, R₉ et R₁₀ peut également représenter un radical D' d'un second groupement Z, D' ayant les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus pour D ;

- R₁₁, représente un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆, un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un

radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ; un radical sulfonamidoalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfinylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)cétoalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)sulfonamidoalkyle en C₁-C₆ ;

5

10

15

20

25

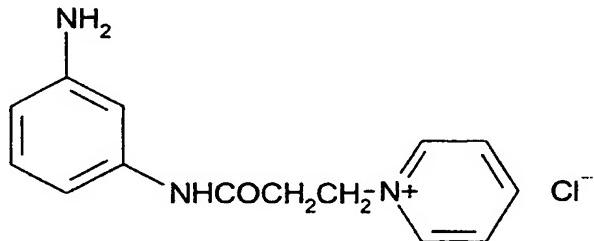
30

- x et y sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1 ; avec les conditions suivantes :
 - dans les groupements cationiques insaturés de formule (II) :
 - lorsque x = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
 - lorsque x = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L,
 - y ne peut prendre la valeur 1 que :
 - 1) lorsque les sommets E, G, J et L représentent simultanément un atome de carbone, et que le radical R₇ est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ; ou bien
 - 2) lorsqu'au moins un des sommets E, G, J et L représente un atome d'azote sur lequel le radical R₇ est fixé ;
- dans les groupements cationiques insaturés de formule (III) :
 - lorsque x = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
 - lorsque x = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,
 - y ne peut prendre la valeur 1 que lorsqu'au moins un des sommets E, G, J, L et M représente un atome divalent, et que le radical R₇ est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ;
- dans les groupements cationiques de formule (IV) :
 - lorsque x = 0, alors le bras de liaison est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux R₈ à R₁₀,
 - lorsque x = 1, alors deux des radicaux R₈ à R₁₀ forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle

saturé à 5 ou 6 chaînons tel que défini précédemment, et le bras de liaison B est porté par un atome de carbone dudit cycle saturé ;

- X⁻ représente un anion monovalent ou divalent et est de préférence choisi parmi un atome d'halogène tel que le chlore, le brome, le fluor ou l'iode, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl(C₁-C₆)sulfate tel que par exemple un méthylsulfate ou un éthylsulfate ;

étant entendu que le nombre de groupements cationiques insaturés Z de formule (II) ou (III) est au moins égal à 1, et à l'exclusion du composé de formule suivante :



qui est un composé connu à titre d' intermédiaire pour la fabrication de colorants azoïques, voir notamment la demande de brevet DE 1 135 589.

15

Comme indiqué précédemment, les colorations obtenues avec la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention sont puissantes et permettent d'obtenir une très large palette de nuances. Elles présentent de plus d'excellentes propriétés de résistance vis à vis de l'action des différents agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements). Ces propriétés sont particulièrement remarquables notamment en ce qui concerne la résistance des colorations obtenues vis à vis de l'action de la lumière.

25 Dans la formule (I) ci-dessus les radicaux alkyle et alcoxy peuvent être linéaires ou ramifiés.

Parmi les cycles des groupements insaturés Z de formule (II) ci-dessus, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles pyrrolique, imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique, triazolique, pyrazolopyrimidinium, pyrazolopyridinium, benzoimidazolinium, benzoxazolinium, benzothiazolinium, 5 indolinium, indolidinium, isoindolinium, indazolinium, benzotriazolinium, benzoimidazolidinium, et benzopyrimidinium.

Parmi les cycles des groupements insaturés Z de formule (III) ci-dessus, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles pyridinique, pyrimidinique, 10 pyrazinique, oxazinique, triazinique, pyrazolopyrimidinium, pyrazolopyridinium, quinolinium, et tetrahydroquinolinium.

Parmi les composés de formule (I) ci-dessus, on peut notamment citer :

- le chlorure de 1-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-i um ;
- 15 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3-méthyl-3H- imidazol-1-i um ;
- le chlorure de 3-éthyl-1-[(3-hydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H- imidazol-1-i um ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-2,4-diméthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3-méthyl- 20 3H-imidazol-1-i um ;
- le chlorure de 1-[(4-chloro-3-hydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3-méthyl-3H- imidazol-1-i um ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3-méthyl- 25 3H-imidazol-1-i um ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-2-méthyl-2H- pyrazol-1-i um ;
- le bromure de 1-[2-(3-hydroxy-4-méthyl-phénylamino)-éthyl]-3-méthyl-3H- imidazol-1-i um ;
- le chlorure de 1-[2-(3-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyloxy)-éthyl]-2,3- 30 diméthyl-3H-imidazol-1-i um ;
- le dichlorure de 1-{[3-amino-4-(3-(3-méthyl-3H-imidazol-1-i um)-propoxy)-

- phénylcarbamoyl]-méthyl}-3-méthyl-3H-imidazol-1-i um ;
- le dichlorure de 3-(3-triméthylammonium-2-hydroxy-propyl)-1-[(3-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-i um ;
 - le chlorure de 1-{[2-(2,4-diamino-phénoxy)-éthylcarbamoyl]-méthyl}-3-méthyl-3H-imidazol-1-i um ;
 - le chlorure de 1-[(2,4-dihydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-i um ;
 - le dichlorure de N,N-bis-[2-(3-méthyl-3H-imidazol-1-i um)-éthyl]-benzene-1,3-diamine ;
- 10 - le dichlorure de 1-{3-[4-amino-2-(2-triéthylammonium-acétylamino)-phénoxy]-propyl}-3-méthyl-3H-imidazol-1-i um ;
- le dichlorure de 1-(3-{4-amino-2-[2-(3-méthyl-3H-imidazol-1-i um)-acétylamino]-phénoxy}-propyl)-1,4-diméthyl-pipérazin-1-i um ;
 - le chlorure de 1-[2-(2,4-dihydroxy-phényl)-2-oxo-éthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-i um ;
- 15 - le chlorure de 1-[2-(2,4-diamino-phényl)-éthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-i um ; et leurs sels d'addition avec un acide.

Les composés de formule (I) conformes à l'invention peuvent être facilement obtenus, selon des méthodes bien connues de l'état de la technique, par exemple par réduction des composés nitrés cationiques correspondants (méta-nitranilines cationiques ou méta-nitrophénols cationiques).

Cette étape de réduction, (obtention d'une amine aromatique primaire), suivie ou non d'une salification, est en général, par commodité, la dernière étape de la synthèse.

Cette réduction peut intervenir plus tôt dans la suite des réactions conduisant à la préparation des composés de formule (I), et selon des procédés bien connus il faut alors "protéger" l'amine primaire créée (par exemple par une étape d'acétylation, de benzènesulfonation, etc...), faire ensuite la ou les substitutions

ou modifications désirées (y compris la quaternisation) et terminer par la "déprotection" (en général en milieu acide) de la fonction amine.

De même la fonction phénolique peut être protégée selon des procédés bien connus par un radical benzyle ("déprotection" par réduction catalytique) ou par un radical acétyle ou mésyle ("déprotection" en milieu acide).

Lorsque la synthèse est terminée, les composés de formule (I) conformes à l'invention peuvent, le cas échéant, être récupérés par des méthodes bien connues de l'état de la technique telles que la cristallisation ou la distillation.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation des composés de formule (I) conformes à l'invention à titre de coupleur pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

L'invention a également pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend à titre de coupleur, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé de formule (I) conforme à l'invention.

Le ou les composés de formule (I) conformes à l'invention et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, la composition tinctoriale renferme en outre une ou plusieurs bases d'oxydation qui peut être choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les paraphénylenediamines, les bis-

phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre 5 d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, 10 la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 15 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyloxy paraphénylènediamine, la 20 2-β-acétylaminoéthyloxy paraphénylènediamine, la N-(β-méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyloxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthyloxy 25 paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 10 Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 15

- Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

- 25 Lorsqu'elles sont utilisées, ces bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.
- 30 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer, en plus du ou des composés de formule (I) ci-dessus, un ou plusieurs coupleurs

additionnels pouvant être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylenediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les 5 dérivés indoliniques, les dérivés pyridiniques et les pyrazolones, et leurs sels d'addition avec un acide.

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 10 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthyoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 15 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

20

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre de l'invention (composés de formule (I), bases d'oxydation et coupleurs additionnels) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates 25 et les acétates.

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'eau moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. 30 A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de

glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

5

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

10

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

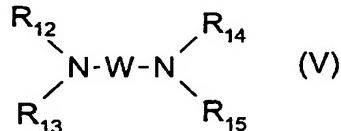
15

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

20

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :

25



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₆ ; R₁₂, R₁₃, R₁₄ et R₁₅,

identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆ ou hydroxyalkyle en C₁-C₆.

Les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent 5 également renfermer au moins un colorant direct, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture 10 des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents 15 antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non 20 modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

25 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou实质iellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et 30 notamment des cheveux humains.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

5

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement.

10 Selon une forme de mise en œuvre préférée du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

15

20 L'agent oxydant peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases et les oxydo-réductases à 2 électrons. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

25 Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est

ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

- 5 La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se 10 présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

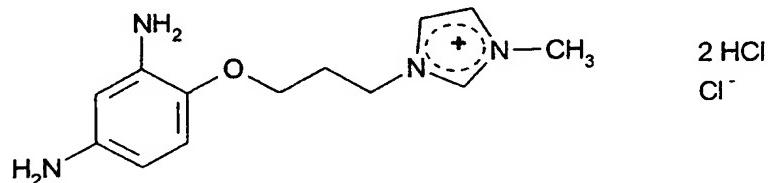
Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" 15 de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange 20 souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

EXEMPLES DE PREPARATION

EXEMPLE DE PREPARATION 1 : Préparation du chlorure de 1-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-iun, dichlorhydrate

5

a) Synthèse du N-[2-(3-chloro-propoxy)-5-nitro-phenyl]-acétamide

- 10 Sous agitation on a chauffé à 30-35°C un mélange de 186,5 g (0,94 mole) de N-(2-Hydroxy-5-nitro-phényle)-acétamide et de 142,7 g (1,03 mole) de carbonate de potassium dans 570 ml de diméthylformamide ; puis on a ajouté 444,0 g (2,82 moles) de 1-bromo-3-chloro-propane et continué de chauffer à 40°C pendant 7 heures (suspension orangée).
- 15 On a versé dans 3 litres d'eau glacée, essoré le précipité cristallisé, réempaté dans l'eau puis dans l'alcool isopropylique et séché sous vide à 40°C sur anhydride phosphorique.
- Après purification par recristallisation de l'isobutanol au reflux, on a obtenu 203,0 g de cristaux beiges qui ont fondu à 134°C (Kofler) et dont l'analyse
- 20 élémentaire calculée pour C₁₁H₁₃N₂O₄Cl était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	48,45	4,81	10,27	23,47	13,00
Trouvé	48,58	4,79	10,25	23,50	13,20

b) Synthèse du chlorure de 1-[3-(2-acétylamino-4-nitro-phénoxy)-propyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-iium

On a fait la suspension de 40,0 g (0,146 mole) de N-[2-(3-chloro-propoxy)-5-nitro-phényle]-acétamide obtenu ci-dessus à l'étape précédente et de 14,3 g (0,175 mole) de méthyl-1H-imidazole dans 150 ml de 2-méthyl 1-pentanol.

On a chauffé sous agitation au reflux pendant 12 heures, refroidit, essoré le précipité cristallisé et réempaté deux fois dans l'éthanol absolu.

Après recristallisation de l'éthanol à 96° au reflux, on a obtenu des cristaux jaune pâle (29,8 g) de chlorure de 1-[3-(2-acétylamino-4-nitro-phénoxy)-propyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-iium fondant à 190°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour C₁₅H₁₉N₄O₄Cl était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	50,78	5,40	15,79	18,04	9,99
Trouvé	50,36	5,36	15,69	17,99	10,03

c) Synthèse du chlorure de 1-[3-(2-acétylamino-4-amino-phénoxy)-propyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-iium, monohydrate

Dans un hydrogénéateur on a placé 19,0 g (0,0535 mole) de chlorure de 1-[3-(2-acétylamino-4-nitro-phénoxy)-propyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-iium obtenu ci-dessus à l'étape précédente, 8 g de palladium à 5% sur charbon (contenant 50% d'eau), 150 ml d'éthanol à 96° et 150 ml d'eau.

La réduction s'est faite en une ½ heure sous une pression d'hydrogène d'environ 8 bars et à une température qui a été progressivement portée à 75°C.

Après filtration du catalyseur sous azote on a évaporé le filtrat à sec sous pression réduite.

Le composé cristallisé obtenu a été purifié par recristallisation de l'éthanol au reflux.

On a obtenu 13,2 g de cristaux blanc cassé qui ont fondu à 136°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{15}H_{21}N_4O_2Cl + H_2O$ était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	52,55	6,76	16,34	14,00	10,34
Trouvé	52,32	6,78	16,34	14,39	10,14

5 d) Désacétylation

On a chauffé pendant une heure au bain-marie bouillant une solution de 13,1 g (0,0382 mole) de chlorure de 1-[3-(2-acétylamino-4-amino-phénoxy)-propyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-iun, monohydrate obtenu ci-dessus à l'étape précédente dans 26 ml d'acide chlorhydrique aqueux à 36%.

On a refroidi dans un bain de glace, dilué avec 50 ml d'éthanol absolu, essoré, lavé à l'éthanol absolu et séché à 45°C sous vide et sur potasse.

On a obtenu 12,7 g de cristaux blancs de chlorure de 1-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-iun, dichlorhydrate fondant avec décomposition à plus de 260°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{13}H_{21}N_4OCl_3$ était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	43,90	5,95	15,75	4,50	29,90
Trouvé	43,97	5,99	15,67	4,70	29,78

EXEMPLE DE PREPARATION 2 : Préparation du chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-i um



5

On a chauffé au reflux pendant une heure et demi 36,6 g (0,183 mole) de 2-chloro-N-(3-hydroxy-4-méthyl-phényle)-acétamide et 29,2 ml (0,366 mole) de 1-méthyl-1H-imidazole dans 180 ml de toluène.

Le précipité cristallisé formé a été essoré et réempaté dans le toluène.

- 10 Après recristallisation de l'éthanol 95° au reflux on a obtenu 32,1 g de cristaux blancs de chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-i um qui ont fondu à 236°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour C₁₃H₁₆N₃O₂Cl était :

	%	C	H	N	O	Cl
Calculé		55,42	5,72	14,91	11,36	12,58
Trouvé		55,20	5,71	14,81	11,62	12,56

15

20

EXEMPLES D'APPLICATION

EXEMPLES 1 à 2 DE TEINTURE

- 5 On a préparé les compositions tinctoriales suivantes (teneurs en grammes) :

EXAMPLE	1	2
Chlorure de 1-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-i um, dichlorhydrate (composé de formule (I))	1,066	1,066
Paraphénylénediamine (Base d'oxydation)	0,324	-
Para-aminophénol (Base d'oxydation)	-	0,327
Support de teinture commun n°1	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g

(*) Support de teinture commun n°1 :

10	- Alcool éthylique à 96°	18	g
	- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35%	0,68	g
	- Sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminopentacétique	1,1	g
	- Ammoniaque à 20%	10,0	g
	- Eau déminéralisée qs	100	g

15

Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.

- 20 Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été rincés, lavés avec un shampooing standard, rincées à nouveau puis séchées.

Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

EXEMPLE	pH de teinture	Nuance obtenue
1	10 ± 0,2	Châtain clair bleu rabattu
2	10 ± 0,2	Châtain rouge cendré

5 EXEMPLES 3 à 5 DE TEINTURE

On a préparé les compositions tinctoriales suivantes (teneurs en grammes) :

EXEMPLE	3	4	5
Chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-i um, (composé de formule (I))	0,845	0,845	0,845
Dichlorhydrate de paraphénylènediamine (Base d'oxydation)	0,543	-	-
Dichlorhydrate de paratoluylènediamine (Base d'oxydation)	-	0,585	-
Dichlorhydrate de 3,7-diaminopyrazolo pyrimidine (Base d'oxydation)	-	-	0,666
Support de teinture commun n°2	(**)	(**)	(**)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g

(**) Support de teinture commun n°2 :

- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	4,0 g
- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol à 78 % de	
5 matières actives (M.A.)	5,69 g M.A.
- Acide oléique	3,0 g
- Amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendue sous la	
dénomination commerciale ETHOMEEN O12 ® par la	
société AKZO	7,0 g
10 - Laurylamino succinamate de diéthylaminopropyle, sel de	
sodium à 55 % de M.A.	3,0 g M.A.
- Alcool oléique	5,0 g
- Diéthanolamide d'acide oléique	12,0 g
- Propylèneglycol	3,5 g
15 - Alcool éthylique	7,0 g
- Dipropylèneglycol	0,5 g
- Monométhyléther de propylèneglycol	9,0 g
- Métabisulfite de sodium à en solution aqueuse à 35 % de M.A.	0,455g M.A.
- Acétate d'ammonium	0,8 g
20 - Antioxydant, séquestrant	q.s.
- Parfum, conservateur	q.s.
- Ammoniaque à 20 % de NH ₃	10,0 g

Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des
25 compositions tinctoriales ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène
à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.

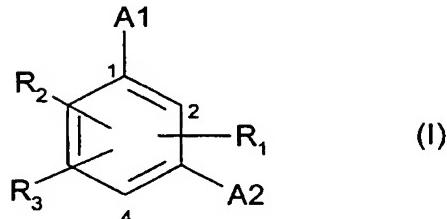
Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris, naturels ou permanentés, à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite
30 été rincés, lavés avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

EXEMPLE	pH de teinture	Nuance obtenue sur cheveux naturels	Nuance obtenue sur cheveux permanents
3	9,7 ± 0,2	Violet cendré	Violet
4	9,7 ± 0,2	Cendré violacé	Bleu profond
5	9,7 ± 0,2	Rouge	Rouge puissant

REVENDICATIONS

1. Composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



5

dans laquelle :

- R₁, R₂, R₃, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome
10 d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un groupement Z ; un groupe -CO-Z ; un groupe -CO-OZ ; un radical alkyl(C₁-C₆) carbonyle ; un radical aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N-Z-aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N,Z-aminoalkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-Z-aminoalkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical carboxy ; un radical alkyl(C₁-C₆) carboxy ; un radical alkyl(C₁-C₆) sulfonyle ; un radical aminosulfonyle ; un radical N-Z-aminosulfonyle ; un radical
20 N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle ; un radical aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical carbamyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un radical carbamylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle(C₁-C₆) ; un radical alkyle en
25 C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle

en C₂-C₆ ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical cyano ; un groupement OR₆ ou SR₆ ; ou un groupe amino protégé par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)carboxy, trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, N-Z-aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, N-alkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆) carboxy, carbamyle, N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyle, aminosulfonyle, N-Z-aminosulfonyle, N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle, thiocarbamyle, formyle, un groupe -CO-Z ou par un groupe -CO-OZ ;

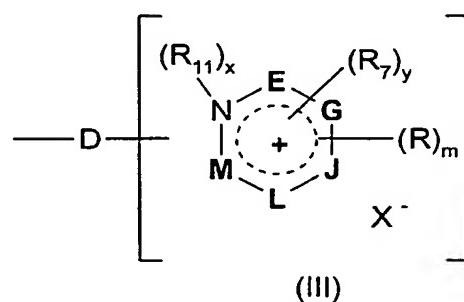
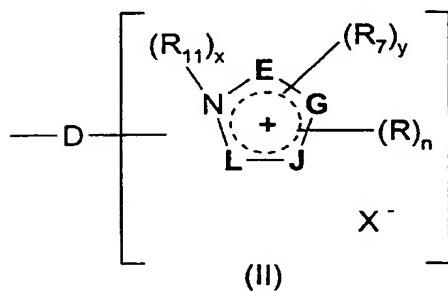
- R₆ désigne un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un groupement Z ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfinylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en (C₁-C₆) ; un radical aminoalkyle en (C₁-C₆) dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle(C₁-C₆), monohydroxyalkyle(C₁-C₆), polyhydroxyalkyle(C₂-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, formyle, trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)carboxy, carbamyle, N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle, thiocarbamyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyle, et parmi les groupes Z, -CO-Z, ou -CO-OZ ;

- A1 représente un groupement $-NR_4R_5$ ou un radical hydroxyle ;
 - A2 représente un groupement $-NR'_4R'_5$ ou un radical hydroxyle ;
- 5 • R_4 , R'_4 , R_5 et R'_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un groupement Z ; un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical thiocabamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical sulfoalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfinylalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle, monohydroxyalkyle en C₁-C₆, polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle, N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle ou N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyle, formyle, trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)carboxy, thiocabamyle, ou par un groupe Z, -CO-Z, ou -CO-OZ ;
- 20 25 un et un seul des radicaux R₄, R'_4, R₅ et R'_5 peut également représenter un radical alkyl(C₁-C₆)carboxy ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical formyle ; un radical trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N-Z-aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical carbamyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un radical

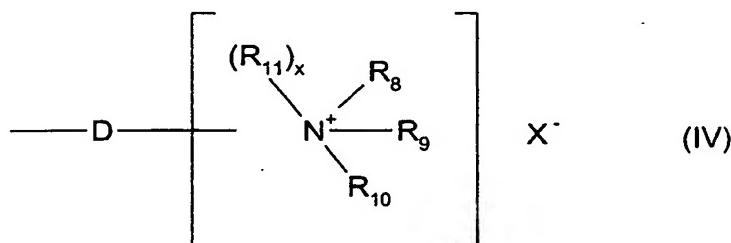
thiocarbamyle ; un radical aminosulfonyle ; un radical N-Z-aminosulfonyle ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)aminosulfonyle ; un radical N,N-dialkyl(C_1 - C_6)aminosulfonyle ; un radical alkyl(C_1 - C_6)sulfonyle ; un groupe -CO-Z ou un groupe -CO-OZ ;

5

- Z est choisi parmi les groupements cationiques insaturés de formules (II) et (III) suivantes, et les groupements cationiques saturés de formule (IV) suivante :



10



dans lesquelles :

- 15 • D est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C_1 - C_6 ;
- 20 • les sommets E, G, J, L et M, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote ;

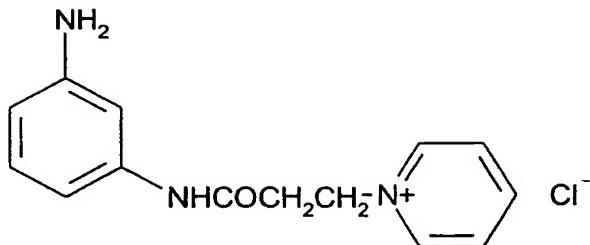
- n est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement ;
- m est un nombre entier compris entre 0 et 5 inclusivement ;
- les radicaux R, identiques ou différents, représentent un groupement Z, un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C₁-C₆, un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en C₁-C₆, un radical thio, un radical thioalkyle en C₁-C₆, un radical alkyl(C₁-C₆)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un groupement NHR["] ou NR["]R^{"'} dans lesquels R["] et R^{"'}, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ou un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ;

15 lorsque n est supérieur ou égal à 2, deux des radicaux R adjacents peuvent également former ensemble un cycle insaturé à 5 ou 6 chaînons, carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes ;

- 20
- R₇ représente un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical cyanoalkyle en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆, un radical carbamylalkyle C₁-C₆, un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆, un radical benzyle ;
- 25
- R₈, R₉ et R₁₀, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆, un radical cyanoalkyle en C₁-C₆, un radical aryle, un radical benzyle, un radical amidoalkyle en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ou un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est protégée par

- un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle, ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; deux des radicaux R₇, R₈ et R₉ peuvent également former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C₁-C₆, un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical cétoalkyle en C₁-C₆, un radical thio, un radical thioalkyle en C₁-C₆, un radical alkyl(C₁-C₆)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ;
- R₁₁ représente un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆, un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ; un radical sulfonamidoalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfinylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)cétoalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)sulfonamidoalkyle en C₁-C₆ ;
- x et y sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1 ; avec les conditions suivantes :
- dans les groupements cationiques insaturés de formule (II) :
- lorsque x = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,

- lorsque $x = 1$, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L,
 - y ne peut prendre la valeur 1 que :
 - 1) lorsque les sommets E, G, J et L représentent simultanément un atome de carbone, et que le radical R_7 est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ; ou bien
 - 2) lorsqu'au moins un des sommets E, G, J et L représente un atome d'azote sur lequel le radical R_7 est fixé ;
 - dans les groupements cationiques insaturés de formule (III) :
 - lorsque $x = 0$, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
 - lorsque $x = 1$, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,
 - y ne peut prendre la valeur 1 que lorsqu'au moins un des sommets E, G, J, L et M représente un atome divalent, et que le radical R_7 est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ;
 - dans les groupements cationiques de formule (IV) :
 - lorsque $x = 0$, alors le bras de liaison est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux R_8 à R_{10} ,
 - lorsque $x = 1$, alors deux des radicaux R_8 à R_{10} forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons tel que défini précédemment, et le bras de liaison D est porté par un atome de carbone dudit cycle saturé ;
- X^- représente un anion monovalent ou divalent ;
- étant entendu que le nombre de groupements cationiques insaturés Z de formule (II) ou (III) est au moins égal à 1, et à l'exclusion du composé de formule suivante :



2. Composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait que les cycles des groupements insaturés Z de formule (II) sont choisis parmi les cycles pyrrolique, 5 imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique, triazolique, pyrazolopyrimidinium, pyrazolopyridinium, benzoimidazolinium, benzoxazolinium, benzothiazolinium, indolinium, indolidinium, isoindolinium, indazolinium, benzotriazolinium, benzoimidazolidinium, et benzopyrimidinium.
- 10 3. Composés selon la revendication 1 ou 2, caractérisés par le fait que les cycles des groupements insaturés Z de formule (III) sont choisis parmi les cycles pyridinique, pyrimidinique, pyrazinique, oxazinique, triazinique, pyrazolopyrimidinium, pyrazolopyridinium, quinolinium, et tetrahydroquinolinium.
- 15 4. Composés selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisés par le fait que deux des radicaux R_8 , R_9 et R_{10} forment un cycle pyrrolidinique, un cycle pipéridinique, un cycle pipérazinique ou un cycle morpholinique.
- 20 5. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que X^- est choisi parmi un atome d'halogène, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl(C_1-C_6)sulfate.
- 25 6. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait qu'ils sont choisis parmi :
- le chlorure de 1-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-i um ;
 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3-méthyl-3H-

- imidazol-1-iun ;
- le chlorure de 3-éthyl-1-[(3-hydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-iun ;
 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-2,4-diméthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-iun ;
 - le chlorure de 1-[(4-chloro-3-hydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-iun ;
 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-iun ;
- 10 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-2-méthyl-2H-pyrazol-1-iun ;
- le bromure de 1-[2-(3-hydroxy-4-méthyl-phénylamino)-éthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-iun ;
 - le chlorure de 1-[2-(3-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyloxy)-éthyl]-2,3-diméthyl-3H-imidazol-1-iun ;
 - le dichlorure de 1-{[3-amino-4-(3-(3-méthyl-3H-imidazol-1-iun)-propoxy)-phénylcarbamoyl]-méthyl}-3-methyl-3H-imidazol-1-iun ;
 - le dichlorure de 3-(3-triméthylammonium-2-hydroxy-propyl)-1-[(3-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-iun ;
- 20 - le chlorure de 1-[(2-(2,4-diamino-phénoxy)-éthylcarbamoyl)-méthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-iun ;
- le chlorure de 1-[(2,4-dihydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-iun ;
 - le dichlorure de N,N-bis-[2-(3-méthyl-3H-imidazol-1-iun)-éthyl]-benzene-1,3-diamine ;
 - le dichlorure de 1-{3-[4-amino-2-(2-triéthylammonium-acétylamino)-phénoxy]-propyl}-3-méthyl-3H-imidazol-1-iun ;
 - le dichlorure de 1-(3-{4-amino-2-[2-(3-méthyl-3H-imidazol-1-iun)-acétylamino]-phénoxy}-propyl)-1,4-diméthyl-pipérazin-1-iun ;
- 25 - le chlorure de 1-[2-(2,4-dihydroxy-phényl)-2-oxo-éthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-iun ;

- le chlorure de 1-[2-(2,4-diamino-phényl)-éthyl]-3-méthyl-3H-imidazol-1-i um ; et leurs sels d'addition avec un acide.

7. Composés selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisés par
5 le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

8. Utilisation des composés de formule (I) tels que définis à l'une quelconque
10 des revendications 1 à 7, à titre de coupleur pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

9. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en
15 particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé de formule (I) tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 7, à titre de coupleur.

20 10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

25 11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

30 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisée par le fait qu'elle renferme une ou plusieurs bases d'oxydation choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les paraphénylénediamines sont choisies parmi la paraphénylénediamine, la paratoluylénediamine, la 2-chloro paraphénylénediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylénediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylénediamine, la 2,6-diéthyl
5 paraphénylénediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diéthyl paraphénylénediamine, la N,N-dipropyl paraphénylénediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la
10 2- β -hydroxyéthyl paraphénylénediamine, la 2-fluoro paraphénylénediamine, la 2-isopropyl paraphénylénediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylénediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylénediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, la N-(β , γ -dihydroxypropyl) paraphénylénediamine, la
15 N-(4'-aminophényl) paraphénylénediamine, la N-phényl paraphénylénediamine, la 2- β -hydroxyéthyloxy paraphénylénediamine, la 2- β -acétylaminoéthyloxy paraphénylénediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylénediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 20 14. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les bis-phénylalkylénediamines sont choisies parmi le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylénediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylénediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl)
25 tétraméthylénediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylénediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylénediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 30 15. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les para-aminophénols sont choisis parmi le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl

phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

10

17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

15

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 17, caractérisée par le fait qu'elle renferme un ou plusieurs coupleurs additionnels choisis parmi les métaphénylénediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

20

19. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs additionnels représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

25

Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs additionnels représentent de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

30

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 20, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 21, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture (ou support) est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique choisi parmi les alcanols inférieurs en C₁-C₄, le glycérol, les glycols et éthers de glycols, les alcools aromatiques, les produits analogues et leurs mélanges.
- 5
23. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 22, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 3 et 12.
- 10 24. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 9 à 23, et que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au 15 moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.
- 20 25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases et les oxydo-réductases à 2 électrons.
- 25 26. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 9 à 23 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern'l Application No
PCT/FR 99/00575

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07D233/54 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07D A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BE 616 439 A (BASF AG) 15 October 1962 see the whole document ---	1-26
X	DE 11 35 589 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT) see the whole document ---	1-26
X	TONG L K J ET AL: "The Mechanism of Dye Formation in Color Photography. VII. Intermediate Bases in the Deamination of Quinonediimines" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY., vol. 82, no. 8, 25 April 1960, pages 1988-1996, XP002060566 DC US * page 1988; table 1, compound no. 1 * see page 1994, column 1, paragraph 5 --- -/-	1-26

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- K document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents such combination being obvious to a person skilled in the art
- 3 Document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 June 1999

Date of mailing of the international search report

09/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Chouly, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern	al Application No
PCT/FR 99/00575	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 544 400 A (BRISTOL MYERS CO) 2 June 1993 see the whole document ---	1-26
A	DE 12 92 784 B (HENKEL & CIE GMBH) * the whole document; in particular, column 7- column 8, example 2 *	1-8
A	WO 95 01772 A (CIBA GEIGY AG ;MOECKLI PETER (CH)) 19 January 1995 see the whole document ---	1-26
A	FR 1 391 675 A (L'ORÉAL) 23 June 1965 see the whole document ---	1-26
A	FR 2 520 358 A (L'OREAL) 29 July 1983 cited in the application see claims -----	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern: 31 Application No

PCT/FR 99/00575

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
BE 616439	A		NONE		
DE 1135589	B		NONE		
EP 0544400	A	02-06-1993	US	5139532 A	18-08-1992
			CA	2080412 A	28-05-1993
			DE	69209011 D	18-04-1996
			DE	69209011 T	07-11-1996
			ES	2085574 T	01-06-1996
			US	5198584 A	30-03-1993
DE 1292784	B		GB	909700 A	
			LU	36853 A	
			NL	122875 C	
			NL	236431 A	
			US	3100739 A	13-08-1963
WO 9501772	A	19-01-1995	AU	687849 B	05-03-1998
			AU	7344894 A	06-02-1995
			CA	2142091 A	19-01-1995
			CN	1111444 A	08-11-1995
			EP	0658095 A	21-06-1995
			JP	8501322 T	13-02-1996
			MX	9405076 A	31-01-1995
			US	5733343 A	31-03-1998
FR 1391675	A	23-06-1965	BE	642008 A	30-06-1964
			CH	426876 A	
			CH	427150 A	
			DE	1492066 A	23-07-1970
			DE	1794332 A	10-02-1972
			FR	87902 E	20-01-1967
			GB	1053535 A	
			NL	126022 C	
			NL	302452 A	
			US	3442895 A	06-05-1969
			US	3467483 A	16-09-1969
			US	3528972 A	15-09-1970
FR 2520358	A	29-07-1983	LU	83900 A	02-09-1983
			LU	84391 A	24-04-1984
			AT	387212 B	27-12-1988
			AT	22083 A	15-05-1988
			AU	556627 B	13-11-1986
			AU	1076283 A	04-08-1983
			AU	6683286 A	16-04-1987
			BE	895697 A	25-07-1983
			CA	1191849 A	13-08-1985
			CH	661501 A	31-07-1987
			DE	3302534 A	04-08-1983
			GB	2113685 A, B	10-08-1983
			GB	2129022 A, B	10-05-1984
			JP	58164553 A	29-09-1983
			NL	8300267 A	16-08-1983
			US	4888025 A	19-12-1989

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 99/00575

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C07D233/54 A61K/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C07D A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	BE 616 439 A (BASF AG) 15 octobre 1962 voir le document en entier	1-26
X	DE 11 35 589 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT) voir le document en entier	1-26
X	TONG L K J ET AL: "The Mechanism of Dye Formation in Color Photography. VII. Intermediate Bases in the Deamination of Quinonediimines" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY., vol. 82, no. 8, 25 avril 1960, pages 1988-1996, XP002060566 DC US * page 1988; tableau 1, composé no. 1 * voir page 1994, colonne 1, alinéa 5	1-26

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

1 juin 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09/06/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentzaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Chouly, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No	PCT/FR 99/00575
---------------------------	-----------------

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 544 400 A (BRISTOL MYERS CO) 2 juin 1993 voir le document en entier ---	1-26
A	DE 12 92 784 B (HENKEL & CIE GMBH) * le document en entier; en particulier, colonne 7 - colonne 8, exemple 2 *	1-8
A	WO 95 01772 A (CIBA GEIGY AG ;MOECKLI PETER (CH)) 19 janvier 1995 voir le document en entier ---	1-26
A	FR 1 391 675 A (L'ORÉAL) 23 juin 1965 voir le document en entier ---	1-26
A	FR 2 520 358 A (L'OREAL) 29 juillet 1983 cité dans la demande voir revendications -----	1-26

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 99/00575

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
BE 616439 A		AUCUN	
DE 1135589 B		AUCUN	
EP 0544400 A	02-06-1993	US 5139532 A CA 2080412 A DE 69209011 D DE 69209011 T ES 2085574 T US 5198584 A	18-08-1992 28-05-1993 18-04-1996 07-11-1996 01-06-1996 30-03-1993
DE 1292784 B		GB 909700 A LU 36853 A NL 122875 C NL 236431 A US 3100739 A	13-08-1963
WO 9501772 A	19-01-1995	AU 687849 B AU 7344894 A CA 2142091 A CN 1111444 A EP 0658095 A JP 8501322 T MX 9405076 A US 5733343 A	05-03-1998 06-02-1995 19-01-1995 08-11-1995 21-06-1995 13-02-1996 31-01-1995 31-03-1998
FR 1391675 A	23-06-1965	BE 642008 A CH 426876 A CH 427150 A DE 1492066 A DE 1794332 A FR 87902 E GB 1053535 A NL 126022 C NL 302452 A US 3442895 A US 3467483 A US 3528972 A	30-06-1964 23-07-1970 10-02-1972 20-01-1967 06-05-1969 16-09-1969 15-09-1970
FR 2520358 A	29-07-1983	LU 83900 A LU 84391 A AT 387212 B AT 22083 A AU 556627 B AU 1076283 A AU 6683286 A BE 895697 A CA 1191849 A CH 661501 A DE 3302534 A GB 2113685 A,B GB 2129022 A,B JP 58164553 A NL 8300267 A US 4888025 A	02-09-1983 24-04-1984 27-12-1988 15-05-1988 13-11-1986 04-08-1983 16-04-1987 25-07-1983 13-08-1985 31-07-1987 04-08-1983 10-08-1983 10-05-1984 29-09-1983 16-08-1983 19-12-1989